



A. Buck

Fluide Mischphasen und Phasengleichgewicht

Fluide Mischphasen und Phasengleichgewichte, besonders Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte, sind aus der chemischen Industrie, bei Problemen der Reinhaltung der Luft, der Energiewirtschaft, der Kältetechnik usw. nicht wegzudenken, vielmehr spielen sie in den genannten Gebieten eine dominierende Rolle, indem ihre Kenntnis sowohl die Berechnung ablaufender Prozesse als auch die Dimensionierung der Apparate erst ermöglicht.

Um die Gleichgewichte zu berechnen, stehen eine große Zahl von Rechenmodellen und Rechenverfahren zur Verfügung. So kann beispielsweise das thermodynamische Gleichgewicht eines chemisch reagierenden Gasgemisches durch Minimieren der freien Enthalpie rein rechnerisch gefunden werden¹. Eine zusammenfassende Darstellung zur Realberechnung von Mischphasen und Mischphasengleichgewichten findet man bei R. Köpsel².

Es gibt Systeme, die aus Komponenten bestehen, die aufeinander starke Wechselwirkungen ausüben. Dadurch kommt es zu losen Zusammenschlüssen, ja sogar zu chemischen Verbindungen der Komponenten. Diese Mischphasen sind rechnerischer Behandlung heute noch nicht zugänglich. Es bleibt die aufwendige und zeitraubende experimentelle Ausmessung dieser Systeme.

Um die Möglichkeit der Verbesserung bestehender Harnstoffsynthesen abzuklären, wurde das System $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ —Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte am Institut untersucht. Die Messungen von K. Rathgeb, die mit der im nachfolgenden 1. Teil beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt wurden, zeigen, daß durch die Einstellung geeigneter Synthesebedingungen wasserarme Harnstoffschmelzen mit hohem Harnstoffgehalt und gleichzeitig tiefem Biuretgehalt erzeugt werden können^{3,4}. Allerdings gaben die Meßwerte teilweise auch Anlaß zur Frage nach der thermodynamischen Konsistenz. Da ein Konsistenztest für das vorliegende Mehrkomponentensystem sehr aufwendig und zudem wenig genau ist, wurde eine von der vorgängigen völlig abweichende neue Methode zur Bestimmung der Gas- und Flüssigkeitszusammensetzung durch Durisch entwickelt. Diese Methode, im wesentlichen auf pyknometrischer Dichtemessung und Elementaranalyse von C, H und N der Gasphase sowie auf der Bestimmung des totalen NH_3 - und Harnstoffgehaltes in der Flüssigkeit beruhend, ist dem 2. Teil zu entnehmen.

Teil 1

Versuchsanlage zur Bestimmung von Phasengleichgewichten, insbesondere des Systems $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$

Von K. Rathgeb* und A. Buck**

Summary

The construction of a static equilibrium apparatus is presented, which permits the determination of gas-liquid-equilibria of multi-component systems, especially of the system $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$. Experiments can be made in the temperature range between 20 and 190°C and the pressure range between 1 and 200 bar. Published and own data permit a preliminary qualitative description of the isobars in the three-dimensional space.

Zusammenfassung

Es wird der Aufbau einer statischen Gleichgewichtsapparatur beschrieben, die gestattet, Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen, speziell aber des Systems $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$ zu bestimmen. Das Einsatzgebiet der Apparatur überdeckt für den besonderen Fall den Temperaturbereich von 20 bis 190°C und den Druckbereich von 1 bis 200 bar. Die Apparatur arbeitet bei konstantem Volumen. Eigene und fremde Meßresultate des Systems $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3\text{-CO(NH}_2)_2$ gestatten eine vorläufige, qualitative Darstellung der Isobaren im dreidimensionalen Raum.

1. Meßprinzip

Die Versuchsanordnung arbeitet nach der statischen Methode, die sich bei mittleren und hohen Totaldrücken bewährt hat⁵. Nach dieser Methode sind für ein gegebenes Gemisch bei bestimmter Temperatur der Druck und die Konzentration der Gas- und Flüssigkeitsphase zu bestimmen. Der Füllungsgrad, hier definiert als Verhältnis von Flüssigkeits- zu Totalvolumen, ist dabei nach Möglichkeit konstant zu halten. Um das Gleichgewicht durch Probeentnahmen nur wenig zu stören, achtete man darauf, die Probemengen im Verhältnis zum zu analysierenden Inhalt möglichst klein zu halten, was im Falle der Gasphase durch Anwendung von gaschromatographischen Methoden sehr gut gelang. Für die flüssige Phase waren die Probeentnahmen auf solche Kleinstmengen zu beschränken, die eine reproduzierbare Analytik gerade noch erlaubten. Die im folgenden mitgeteilten Daten sind bei konstantem Totalvolumen ermittelt worden.

2. Aufbau der Versuchsanlage

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau des druckaufnehmenden Gefäßes (Autoklav) mit den Armaturen sowie das Ölgefäß zur Konstanthaltung der Temperatur. Der aus rostfreiem Stahl hergestellte Autoklav (Inhalt 1000 cm³) steht in einem Ölgefäß und ist mit diesem fest verschraubt. Dieses Gefäß kann mit Hilfe eines Motors um seine Längsachse hin und her gedreht werden, so daß mit einer in den Autoklaven eingebauten Schikane gute Durchmischung erzielt wird. Zur Messung und Regulierung der Temperatur im Autoklaven taucht ein durch ein rostfreies Kapillarröhrchen geschütztes Thermoelement in die flüssige Phase ein.

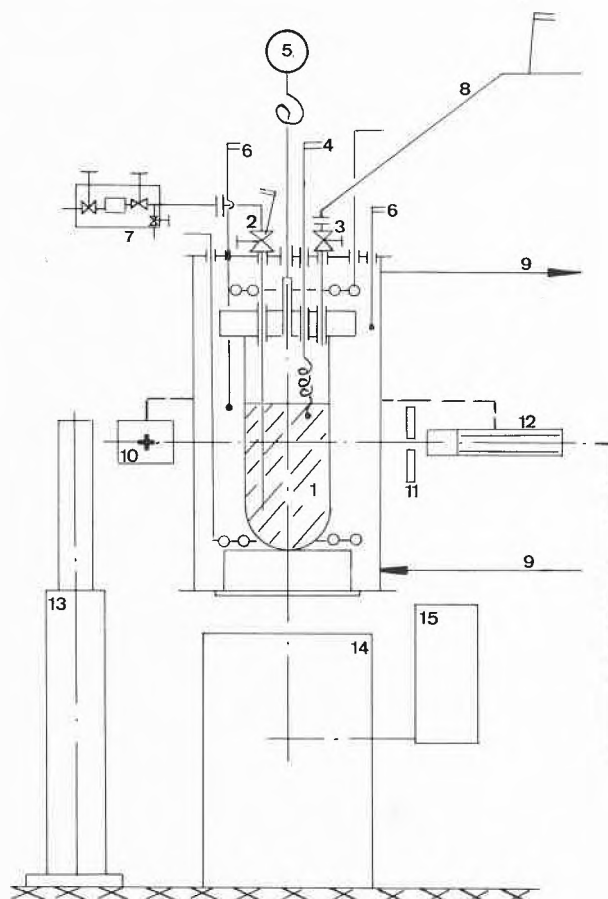


Abb. 1. Druckaufnehmendes Gefäß mit den Meßanschlüssen

1: Hochdruckgefäß, 2: Ventil (flüssige Phase), 3: Ventil (Gasphase), 4: Thermoelement (Reaktionsraum), 5: Präzisionsmanometer, 6: Thermoelement (Heizbad), 7: Flüssigkeitsprobenaufnehmer, 8: Gaskapillare zum GC, 9: Leitungen für Heizbad, 10: radioaktive Quelle, 11: Bleioptik, 12: Detektor, 13: hydraulischer Kolben (Bewegung von 10, 11, 12), 14: Tisch, 15: Motor, Getriebe zur Bewegung des Hochdruckgefäßes um die Längsachse

* Dr. K. Rathgeb, früherer wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich. Jetzige Anschrift: Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, CH-7013 Domat/Ems

** Professor A. Buck, a.o. Professor, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich

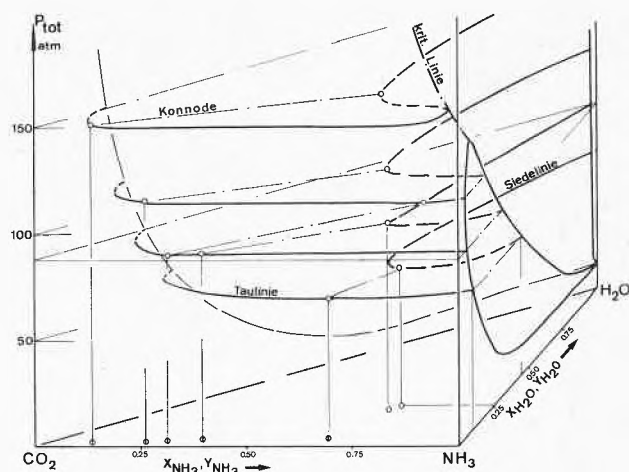


Abb. 2. Totaldruck in Funktion der Gasphasenzusammensetzung bei der Temperatur von 160°C. Die Zusammensetzungspunkte der Siedelinien entstehen durch Projektion der Punkte im 4-Stoff-System auf die Ebene der 3 Stoffe CO_2 , NH_3 und H_2O

Die Gleichgewichtsdruckmessung erfolgt mit einem Präzisionsmanometer, dessen Membranfühler durch den Autoklavendeckel hindurch mit dem Gasraum in Kontakt steht.

Die Entnahme der Gas- und Flüssigkeitsproben geschieht durch Kapillarröhrchen (Abmessungen $4 \times 1 \text{ mm}$), die an beheizten Ventilen mit einem minimalen Totraumvolumen angeschlossen sind. Hierauf gelangt die Flüssigkeitsprobe in einen ebenfalls beheizbaren, druckfesten Aufnehmer, der direkt an das Ventil mit einer lösbaren Verbindung montiert ist.

Die Gasprobe wird über eine beheizbare Kapillare in einen neu entwickelten Gasdosierkopf (vgl. ⁴) geführt, von hier gelangt das Gas in einen Gaschromatographen. Zur Bestimmung der Lage des Flüssigkeitsspiegels diente eine auf Radioaktivität beruhende Niveaumeßeinrichtung.

Auf einem Stahlträger einstellbar montiert, befindet sich die radioaktive Quelle, ferner die Blei-Optik und der Empfänger. Ein hydraulischer Kolben bewegt das Ganze in Richtung der Längsachse des Autoklaven. Da der Dichteunterschied zwischen der Gas- und Flüssigphase groß ist, läßt sich die Niveauhöhe sehr genau bestimmen. Nähere Einzelheiten über die radioaktive Niveaumessung sowie über die konstruktive Gestaltung der einzelnen Bauteile sind der Arbeit ⁴ zu entnehmen.

3. Meßergebnisse

Die oben beschriebene Versuchsanordnung wurde zur Ausmessung des dreivarianten Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes im System $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O--CO}(\text{NH}_2)_2$ entwickelt. Abb. 2 zeigt bei einer Temperatur von 160°C in räumlicher Darstellung den Totaldruck in Funktion der Gasphasenzusammensetzung (in Molanteilen). Die Daten der Zweistoffgemische wurden der Literatur entnommen ^{6, 7, 8}. Für die ausführlichen Meßergebnisse sei auf die Arbeiten ^{3, 4} verwiesen.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Buck, Thermisches Gleichgewicht eines chemisch reagierenden Gasgemisches, *Chem. Rdsch.* 27 (1974) 12, 3-5.
- 2 R. Köpsel, *Ausgewählte rechnerische Methoden der Verfahrenstechnik*, Akademie-Verlag, Berlin 1974.
- 3 A. Buck und K. Rathgeb, Gleichgewicht des Systems $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ —Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1, 81-9.
- 4 K. Rathgeb, Untersuchung des Gas-Flüssigkeitsgleichgewichtes $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ —Urea, Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973.
- 5 E. Hala, J. Pick, V. Fried und O. Vilim, *Vapor-liquid Equilibrium*, Pergamon Press, Oxford/London/Edinburgh/New York/Toronto/Sydney/Paris/Braunschweig 1967.
- 6 S. M. Lemkowitz, J. Zuidam und P. J. Van den Berg, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 22 (1972) 727.
- 7 D. S. Tsiklis und L. R. Linshits, *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965) 1590.
- 8 S. Takenouchi und G. C. Kennedy, *Amer. J. Sci.* 262 (1964) 1058.